

BEST AVAILABLE COPY

CLASS.
RECORDED

(11) 1.591.995

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE
DU DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL
ET SCIENTIFIQUE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

cited against 88 pat

BREVET D'INVENTION

- (21) N° du procès verbal de dépôt 174.128 - Paris.
(22) Date de dépôt 18 novembre 1968, à 13 h 35 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 4 mai 1970.
(46) Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 12 juin 1970 (n° 24).
(51) Classification internationale B 32 b B 29 d 9/00.

66042R-A, A15, FR-174128, R37, Ind Vinyls Inc. A25-A33, B32b B29d-09/00 (12-06-70)... VINYL POLYMER-THERMOPLASTIC POLYURETHANE LAMINATES..	INDX.18-11-68, *FR-1501095-Q.	A11-B5, A12-B7, A12-H2B, A12-S4.	329
<p>NEW Laminated plastic structure comprises a vinyl polymer layer closely bonded by fusion, without adhesives, to a non-foamed thermoplastic polyurethane layer. The materials are simultaneously extruded and brought into contact while at their fusion temperature.</p> <p>USES Multi-layer structures, especially hoses.</p> <p>SPECIFICALLY Polyurethane is a thin skin: vinyl polymer is foamed: these materials alternate in stratified structure.</p> <p>ADVANTAGE Improved bursting strength in hoses. E.g. a polyurethane external skin, 76-254 microns thick, improves bursting strength by about 7 kg/cm².</p>			
			66042R

(30) Priorité conventionnelle :

(32) (33) (31)

- 428-424.2

11/90

1970

FRANCE	GROUP	155
CLASS	157	
RECORDED		

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE

⑪ 1.591.995

⑤④ Structure stratifiée et son procédé de préparation.

⑦② Invention :

⑦① Déposant : Société dite : INDUSTRIAL VINYLs, INC., résidant aux États-Unis d'Amérique.

Mandataire : Cabinet J. Bonnet-Thirion.

③① Priorité conventionnelle :

③② ③③ ③①

La présente invention concerne les structures en matière plastique stratifiées et leurs procédés de préparation et vise notamment de telles structures comportant un polyuréthane thermoplastique.

On peut classer d'une manière générale les polymères synthétiques d'après leur comportement au chauffage. Ainsi, les polymères synthétiques se divisent en deux catégories d'après leur comportement au chauffage pouvant être classés dans la catégorie des polymères thermosensibles et ceux qui se caractérisent en ce qu'ils se ramollissent au chauffage et concourent susceptibles d'un nouveau ramollissement de ramollissement dans la catégorie des polymères thermoplastiques. Parmi les polymères thermoplastiques on trouve ceux préparés par polymérisation de composés de vinyle, tels qu'acétate de vinyle, chlorure de vinyle et leurs analogues, acrylate de vinyle, méthacrylate de vinyle et analogues, styrène, butadiène, polyéthylène, polymères vinyliques telles que méthacrylate de méthyle, carboxyles fluorés, esters d'acide téréphtalique et analogues. Parmi les polymères thermosensibles figurent les résines phénoliques telles que résines de phénol-formol, le novolac-formol, l'urée-formol, la mélamine, les résines éthoxylées et analogues. Un autre polymère synthétique classé jusqu'à ces temps derniers comme thermosensibles est le polyuréthane.

Les résines de polyuréthane présentent certaines propriétés intéressantes, telles que haute résistance à la traction et excellente résistance aux solvants et à l'abrasion, qui ont incité à les utiliser à la fabrication d'articles très divers. Couramment, on prépare les polyuréthanes par réaction entre un polyisocyanate, tel que tolyène diisocyanate, et un composé à plusieurs groupes hydroxyle tel que polyéthylène glycol. Toutefois, d'une manière plus générale, on peut former des polyuréthanes par divers procédés connus du technicien, celui le plus répandu consistant à faire réagir des composés hydroxylés di- ou polyfonctionnels, par exemple polyesters ou polyéthers comportant des groupes hydroxyle terminaux, avec des isocyanates di- ou polyfonctionnels.

L'un des brevets antérieurs relatifs à ces procédés est le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 2.254.591 qui décrit les réactions de composés polyfonctionnels contenant des atomes d'hydrogène actif avec des polyisocyanates. Des polyuréthanes se trouvent parmi les résines thermosensibles et, de ce fait, on ne peut que très difficilement les adapter à des techniques de traitement à grande vitesse telles que coulage, si l'on ramollit les polyuréthanes thermosensibles, par addition d'hydrocarbures par le ramollissement ou de traitement, ou encore d'esters identifiants classés, ce qui facilite leur mise en œuvre, mais en ce cas il ne s'agit pas de propriétés satisfaisantes. Les revêtements polyuréthanes à partir de tels polyuréthanes thermosensibles ne se ramollissent pas, car il faut les appliquer au substrat par des techniques telles qu'immersion, balayage ou projection, qui sont

...the

File category: *quasi* *malheur* *insufficient* *pour* *le* *nombre* *de* *livres* *de* *la* *bibliothèque*.

Il s'agit non seulement d'un droit de vote mais également d'un droit d'initiative, d'être admis à poser des résolutions nouvelles, d'être admis à formuler des amendements aux résolutions adoptées plus haut, car nous sommes en présence d'un système d'initiative qui ne se limite pas à la simple initiative individuelle, mais qui est une initiative collective, une initiative d'ensemble s'appliquant à l'ensemble du problème.

[illegible]

En conséquence, compte tenu des difficultés que pose, suivant la technique précédente, l'obtention d'articles stratifiés satisfaisants comportant un polyméthacrylate thermodurcissable, la présente invention a pour but de proposer des structures stratifiées comportant un polyméthacrylate thermoplastique, incorporé au stratifié sous forme d'une ou plusieurs couches minces.

l'invention vise à :

- des structures comportant un polymère de vinyle auquel adhère une pellicule mince de polyuréthane thermoplastique ;
- des structures comportant un substrat en polymère de vinyle thermoplastique auquel adhère une pellicule mince de polyuréthane thermoplastique ;
- des structures formées d'un même polymère de vinyle de polyuréthane thermoplastique ;
- un procédé d'application d'éléments minces de polyuréthane thermoplastique sur un substrat en polymère de vinyle ;
- un procédé pour la formation d'un revêtement d'éléments de vinyle et d'application d'éléments de polyuréthane thermoplastique minces sur polyuréthane thermoplastique.

20 - des structures comportant un substrat en polymère de vinyle ther-
moinsoluble auquel adhère une pellicule mince de polycarbonate thermoplas-
tique.

- Les structures formées fin aélum - homogène de polyène de diéne
et de triène, tétracyclique ;

13 - the present Application contains minutes of polytechnic meetings
conducted during 1992-1993 in polytechnic of travel ;

[illegible][illegible]

ne thermoplastique avec un polymère de vinyle thermoplastique convenable, puis en appliquant à ce mélange des températures de moulage pour obtenir une composition homogène et en opérant ensuite éventuellement le formage de la composition homogène. Suivant un autre aspect, l'invention vise la
5 réalisation de structures à plusieurs épaisseurs dont une épaisseur sur deux est en polyuréthane thermoplastique.

D'autres aspects de l'invention ressortiront de la description détaillée qu'on va maintenant donner en se référant aux dessins annexés, qui illustrent des modes préférés de réalisation de l'invention, et sur
10 lesquels :

les figures 1 et 2 représentent une structure tubulaire à plusieurs épaisseurs telle que tuyau d'arrosage ou analogue. L'âme ou substrat 10 est en un polymère de vinyle thermoplastique, tel par exemple que chlorure de polyvinyle, et sa paroi a une épaisseur classique, c'est-à-dire de
15 1,4 à 3,15 mm. A ce substrat adhère une pellicule mince 14 de polyuréthane, formée pendant boudinage simultané du substrat et de la pellicule. Grâce à l'adhérence exceptionnelle apparaissant entre le polyuréthane thermoplastique et le polymère de vinyle thermoplastique, grâce au procédé suivant l'invention, on constate que des tuyaux d'arrosage ainsi for-
20 més résistent nettement mieux à l'éclatement que les tuyaux d'arrosage en polymère de vinyle du commerce. On a par exemple constaté qu'un tuyau d'arrosage comportant une pellicule mince de polyuréthane thermoplastique, d'environ 76 à 254 μ d'épaisseur, a une résistance à l'éclatement supérieure, d'environ 7 kg/cm², à celle de l'âme isolée et nettement su-
25 périeure à celles des tuyaux d'arrosage en vinyle du commerce.

Les figures 3 et 4 illustrent un autre mode de réalisation de structure stratifiée tubulaire qu'on peut préparer par le procédé suivant l'invention et qui peut servir de tuyau souple à essence ou analogue. Suivant ce mode de réalisation, on revêt tant intérieurement qu'extérieurement une âme tubulaire 16, en polymère de vinyle thermoplastique, de pel-
30 licules minces de polyuréthane thermoplastique 22 et 26. L'épaisseur de polyuréthane extérieure 22 assure une excellente résistance à l'usure et à l'abrasion et constitue avec la pellicule de polyuréthane intérieure 26 et l'âme 16 en polymère de vinyle, un tuyau souple et léger opposant
35 à l'éclatement une résistance exceptionnelle.

Les figures 5 et 6 illustrent encore un autre mode de réalisation de structure stratifiée tubulaire suivant l'invention, cette structure tubulaire étant formée de deux couches 30 et 34 de polymère de vinyle thermoplastique, renforcées par une pellicule mince 38 de polyuréthane
40 thermoplastique, interposée entre les couches et qui y adhère.

Le procédé d'extrusion simultanée de l'âme 10 et de la pellicule 14 représentées sur les figures 1 et 2 est illustré par la figure 7. La boudinoise 42 d'extrusion simultanée permet de réaliser simultanément la pellicule 14 et l'âme tubulaire 10 et de les réunir de manière adhérente

dans l'état de fusion partielle qu'elles présentent toutes deux pendant extrusion. L'adhérence ainsi obtenue est exceptionnelle.

La figure 8 représente à titre d'exemple une structure tubulaire composite réalisée suivant l'invention en une composition homogène préparée par malaxage d'un mélange de polymère de vinyle thermoplastique et d'élastomère de polyuréthane thermoplastique.

La figure 9 illustre un autre procédé d'extrusion conforme à l'invention, suivant lequel une première boudineuse 46 refoule l'âme tubulaire 10 en polymère de vinyle thermoplastique, une boudineuse 50 située en aval refoulant une pellicule mince 14 de polyuréthane thermoplastique sur la surface de l'âme 10, ce qui assure la réunion par fusion de la pellicule 14 et de l'âme 10, du fait que la pellicule thermoplastique est chaude à la sortie de la boudineuse.

La figure 10 illustre une autre application pratique de l'invention et représente en coupe transversale un seuil de porte comportant un support rigide 60, agencé pour être fixé au seuil par des clous, vis ou autres moyens convenables, formé d'un substrat en vinyle rigide thermoplastique et d'une pellicule mince 60 en polyuréthane thermoplastique revêtant des parties choisies de sa surface. Un joint d'étanchéité souple 64, qui peut être aussi en polymère de vinyle thermoplastique, peut être de même protégé par une pellicule superficielle mince en polyuréthane thermoplastique et être agencé pour porter en se déformant contre une porte, fenêtre ou analogue. La pellicule mince de polyuréthane 68 est formée par extrusion ou par moulage sur le support et sur le joint de seuil, et destinée à résister à la forte abrasion que ces pièces sont destinées à subir. Grâce à la forte adhérence existant entre la pellicule de polyuréthane thermoplastique et le substrat en polymère de vinyle, on n'a pas à utiliser d'adhésifs.

Un autre dispositif d'étanchéité pour seuil est représenté en coupe transversale sur la figure 11, qui représente un substrat 72, un joint flexible 76 fixé de manière amovible au substrat et deux pellicules 80 et 81, en polyuréthane thermoplastique, adhérant aux faces exposées du substrat et du joint.

Suivant l'invention, on prépare des structures composites comportant une ou plusieurs épaisseurs de polymère de vinyle thermoplastique et une ou plusieurs épaisseurs, sous forme de pellicules minces, de polyuréthane thermoplastique.

Les polymères de vinyle utilisables à la préparation de produits industriels suivant l'invention se préparent à partir de monomères à insaturation éthylénique, par exemple halogénures de vinyle, tels que chlorure de vinyle et chlorure de vinylidène, oléfines telles qu'éthylène et propylène, esters d'acides insaturés tels qu'acétate de vinyle, méthacrylate et éthylacrylate ou carbures de vinyle aromatiques tels que styrène et analogues qu'il est classique de préparer par techniques de

polymérisation en solution, dispersion ou émulsion. Lorsqu'on désire obtenir un polymère de vinyle en mousse, on peut lui incorporer avant extrusion des agents soufflants libérant CO_2 (par exemple NaHCO_3), H_2 (par exemple acétylène), NO_2 (par exemple composés nitrés) et analogues.

5 Les polyuréthanes thermoplastiques utilisés pour former les articles en matière plastique composites suivant l'invention sont des polyester dérivés d'uréthanes qu'on peut par exemple préparer par réaction d'un polyester à terminaison hydroxyle, d'un diisocyanate aromatique et d'un alcoxydiol. Le rapport polyester et alcoxy diol/diisocyanate aromatique est tel qu'il ne subsiste pratiquement pas après la réaction de diisocyanate, de diol ou de polyester libre, n'ayant pas réagi. On peut
10 préparer les polyuréthanes thermoplastiques en faisant réagir, par exemple, une mole d'un polyester à terminaison hydroxyle avec une à trois moles d'un alcoxydiol et avec deux à quatre moles d'un diisocyanate aromatique. On ajuste les proportions de corps actifs de manière à ce que l'équivalent molaire de diisocyanate aromatique soit égal aux équivalents molaires combinés de polyester et d'alcoxy diol présents dans le mélange en réaction.

Le polyester est un polyester à terminaison hydroxyle à poids moléculaire d'environ 500 à 5000 et on peut le préparer, par exemple; par estérification d'un acide dicarboxylique aliphatique, ou d'un de ses anhydrides, à l'aide de glycol. On peut par exemple préparer des polyesters par estérification d'acides dicarboxyliques aliphatiques tels qu'acides adipique, succinique, sébacique ou analogues, ou de leurs anhydrides.

25 Les diols aliphatiques utilisables à la préparation du polyester sont des diols aliphatiques tels que 1,4-butane-diol, éthylène-glycol, triméthylène-diol, hexaméthylène-diol, et analogues.

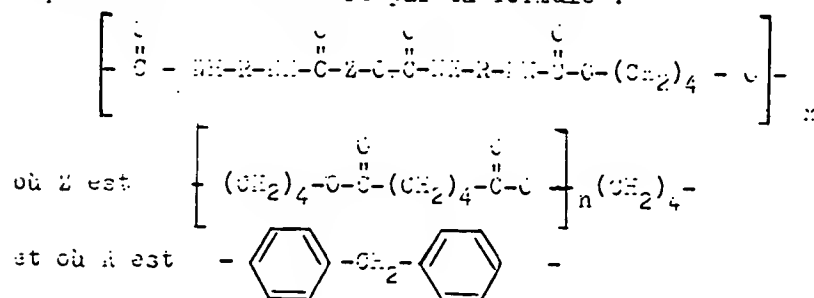
Les alcoxy diols utilisables à la préparation des polyesters d'uréthane employés suivant l'invention peuvent être des composés di(hydroxyalcoxy)-aromatiques tels par exemple que 1,4-bis(2-hydroxyéthoxy)benzène, 1,4-bis(3-hydroxypropoxy) benzène et analogues. On prépare de tels composés en faisant réagir de la chlorhydrine ou de l'oxyde d'alcoylidène avec un composé dihydroxylé convenable tel qu'hydroquinone, résorcinol et analogue.

30 Les diisocyanates servant à la préparation des polyesters d'uréthanes peuvent être, par exemple, du dichlorodiphénylméthane diisocyanate, du diisocyanatodiphénylméthane diisocyanate, du 4,4'-diphénylméthane-diisocyanate et analogues.

Des élastomères de polyuréthane thermoplastique utilisables suivant l'invention sont les produits qu'on trouve dans le commerce sous les noms commerciaux de "Texin" (Goodyear Chemical Co.) et de "Estant" (S.F. Corporation Chemical Co.). Comme exemple d'une manière générale dans les ouvrages suivants : "Texin Collod Urethane Elastomers", article de Walter

1591995

- 74-77 et 84 ; "Urethane Lubers Growing in Use" article d'Adolf paru dans la Rubber World, volume 144, n°4, Juillet 1961, pages 67-71 ; "LXIII TEFLOS", Mobay Chemical Co. ; "Data Sheet-Lexin 400", Mobay Chemical Co. Mars 1962, "Technical Information Bulletin 62-319", Mobay Chemical Co., 23 Janvier 1961 ; brevets canadiens n° 840.810 publié le 1er mai 1962 ; brevet des Etats Unis n° 2.828.815 (exemple 12) publié le 5 Janvier 1959, on peut décrire la "Istane" comme un élastomère de polyuréthane de nature thermoplastique obtenu en faisant réagir 20 à 100 parties en poids de diisocyanate avec 100 parties en poids de polyester, en ajoutant à ce mélange en réaction un agent de polymérisation réticulable tel que 1,4-butane diol. L'"Istane" est un élastomère vraiment thermoplastique en ce sens que son durcissement thermique est virtuellement terminé, mais qu'il demeure quand même thermoplastique. On le prépare à partir de 4,4'-diphénylsylétane diisocyanate, d'acide adipique et de 1,4-butanediol. on peut représenter sa structure par la formule :



- Le poids moléculaire moyen de l'élastomère est d'environ 38.000. Cet élastomère n'exige pas d'agent de vulcanisation tel que peroxydes et autres, et est thermoplastique bien que son durcissement thermique soit virtuellement parachevé. Le tableau ci-dessous résume et compare les propriétés physiques les plus importantes d'un élastomère thermoplastique type du genre décrit et d'un chlorure de polyvinyle plastifié classique.

25

TABLEAU

Propriétés	Chlorure de polyvinyle	Polyuréthane thermoplastique
Point de fusion (kg/cm ²)		
sous 5,1 kg/cm ² à 150°C	0,2	1
sous 51 kg/cm ² à 150°C	42	40
Densité, 25/4°C	1,27	1,21
Point de ramollissement de Hent, °C	50	50
Charge de rupture (kg/cm ²)	250	319,2
Point de fragilité (pour franchissement 100%)	- 20°C	- 100°C
Résistance à la déchirure (kg/cm)	14,0	120
Résistance aux larmes	inférieure à 24 h de séchage à 100°C	
Résistance à la fissuration par flexion,		

Propriétés	Chlorure de polyvinyle	Polyuréthane thermoplastique
longueur de fissuration totale (mm) après 500.000 cycles à 23°C	0,35	3,07
Résistance à l'abrasion, perte (g) en 1000 cycles	0,083	0,0005

Comme l'indiquent les chiffres cités ci-dessus, par exemple, et la figure 7 qui montre une pellicule mince compacte 14 de polyuréthane, les polyuréthanes thermoplastiques visés par l'invention sont des élastomères non en mousse. Par cette expression, on désigne un état bien connu du technicien.

Grâce à la réunion exceptionnellement intime obtenue par extrusion simultanée des articles composites en polymère de vinyle-polyuréthane thermoplastique réalisés suivant l'invention, ces articles présentent des propriétés qui ne correspondent pas seulement à la somme de celles des résines individuelles utilisées, mais sont supérieures à cette somme. On pense qu'on obtient cet effet grâce à l'adhérence exceptionnelle qui apparaît entre le polymère de vinyle et le polyuréthane thermoplastique et qu'on ne saurait obtenir par les procédés antérieurs de revêtement d'articles à l'aide d'un polyuréthane thermodurcissable. Les exemples ci-dessous illustrent les modes préférés de mise en oeuvre de l'invention. Ces exemples sont dépourvus de tout caractère limitatif.

Exemple 1

On prépare une composition de polymère de vinyle thermoplastique contenant du chlorure de polyvinyle, du diisooctyl phtalate servant de plastifiant primaire, de l'huile de soja époxydée servant de plastifiant secondaire et du carbonate de calcium broyé mécaniquement. On envoie cette composition dans un caisson de stockage pour l'utiliser ultérieurement à la préparation de tubes, qu'on soumet à des essais indiqués dans les exemples ci-dessous.

Simultanément, on prépare un polyuréthane thermoplastique linéaire à partir de diphenylméthane-p,p'-diisocyanate, d'acide adipique et de butanediol-1,4. On dépose aussi cette composition dans un caisson d'emmagasinage pour utilisation ultérieure suivant les exemples cités ci-dessous.

Exemple 2

On soumet à des extrusions séparées, mais simultanées, par le procédé illustré par la figure 7, le chlorure de polyvinyle et le polyuréthane thermoplastique décrits dans l'exemple 1 pour former un tube à paroi d'une épaisseur de 1,70 mm, auquel adhère une pellicule extérieure mince de polyuréthane thermoplastique, d'une épaisseur de 0,254 mm. Ce tube est utilisable comme tuyau souple d'arrosage. On détermine par essai sa résistance à l'éclatement et l'on constate qu'elle est de 15,75 kg/cm².

Pour le comparer au tuyau d'arrosage décrit ci-dessus, préparé suivant l'invention, on détermine par essai la résistance à l'éclatement d'un tuyau d'arrosage à paroi de 2,0 mm d'épaisseur, mais formé seulement de

15-1995

chlore de polyvinyle, et l'on constate qu'elle n'est que de 0,75 kg/cm².

A titre de comparaison supplémentaire, on détermine la résistance à l'éclatement d'un tuyau simple en vinyle du commerce, à âme formée de déchets portant une pellicule superficielle de chlorure de polyvinyle ; on constate qu'elle est de 11,9 kg/cm². Le tuyau de vinyle du commerce a une épaisseur de 2,03 à 2,16 mm.

Exemple 3

On boudine simultanément les compositions décrites dans l'exemple 1 pour former un tuyau d'arrosage à paroi d'une épaisseur de 2,16 mm, à laquelle adhère une mince pellicule extérieure, une épaisseur de polyuréthane thermoplastique. On constate que la résistance à l'éclatement de ce tuyau d'arrosage ainsi réalisé est de 17,15 kg/cm².

On prépare un second tuyau d'arrosage formé uniquement de polyvinyle, à paroi d'une épaisseur de 2,29 mm. La résistance de ce tuyau est de 14 kg/cm².

On détermine la résistance à l'éclatement d'un tuyau d'arrosage en vinyle du commerce, en déchets de chlorure de polyvinyle, et d'une pellicule extérieure, de polyvinyle de haute qualité ; on constate qu'elle est de 11,9 kg/cm². L'épaisseur de paroi du tuyau du commerce varie entre 2,03 et 2,16 mm.

Exemple 4

On prépare deux tuyaux d'arrosage. On réalise le premier par le procédé suivant l'invention ; il comprend une âme tubulaire en chlorure de polyvinyle (CPV), à paroi d'une épaisseur de 2,16 mm, et une pellicule extérieure mince, en polyuréthane thermoplastique, d'une épaisseur de 0,127 mm. On prépare le second tuyau d'arrosage en chlorure de polyvinyle du commerce, de qualité supérieure, en donnant à sa paroi une épaisseur de 2,29 mm. On réalise à partir de chaque composition divers tronçons de tuyaux à vitesses de boudinage variables. On détermine par essai et l'on compare les résistances à l'éclatement des tronçons de tuyaux ainsi préparés. Les vitesses de boudinage et les résistances à l'éclatement des tronçons boudinés, chacune de ces vitesses sont indiquées ci-dessous.

Vitesse de boudinage (mm)	RESISTANCE A L'ECLATEMENT	
	CPV (2,16 mm) polyuréthane 0,127 mm)	CPV (2,29 mm)
3,1	17,15 kg/cm ²	14 kg/cm ²
5,1	17,50 kg/cm ²	14 kg/cm ²
7,0	16,45 kg/cm ²	14,55 kg/cm ²
9,0	17,15 kg/cm ²	14 kg/cm ²
10,0	17,50 kg/cm ²	14 kg/cm ²

Exemple 5

Dans cet exemple, on prépare deux tuyaux d'arrosage, l'un entier-

ment formé de chlorure de polyvinyle du commerce et l'autre formé par boudinage d'un mélange à 94 % de chlorure de polyvinyle et à 6 % de polyuréthane thermoplastique (tel que décrit dans l'exemple 1). Ce dernier tuyau est formé de chlorure de polyvinyle et du polyuréthane mélangés de manière homogène par malaxage et chauffage opérés conjointement dans la boudineuse. On compare alors les propriétés des deux tuyaux souples. Les résultats sont portés ci-dessous.

	<u>CPV</u>	<u>Mélange</u>
Dureté Shore, échelle A	85	85
10 Charge de rupture (kg/cm ²)	128,7	143,6
Module d'élasticité, 100%	1197	1159
Allongement à rupture (%)	292	324

On obtient des résultats analogues sur des tuyaux formés de mélange contenant 85 à 94 % de chlorure de polyvinyle et 15 à 6 % de polyuréthane thermoplastique.

Quand on désire obtenir des articles de forme autre que tubulaire, on porte le mélange de polymère de vinyle et de polyuréthane à la température de moulage pour obtenir une composition homogène, puis on soumet celle-ci aux processus classiques de formage d'articles en matière plastique.

Bien entendu, on peut préparer des articles du genre décrit quand le substrat en polymère de vinyle est sous forme de mousse. Suivant cet aspect de l'invention, on mélange à la composition de base du polymère de vinyle choisi un agent soufflant tel qu'indiqué plus haut, à raison de 6 à 100 g d'agent soufflant par 45 kg de composition de polymère, avant boudinage. Pour obtenir un fonctionnement optimal de la boudineuse et une qualité de surface optimale, on utilise de préférence 20 à 40 g d'agent soufflant par 45 kg de composition de polymère de vinyle.

On peut ajouter l'agent soufflant à l'état sec ou pâteux. Le mieux est de l'ajouter à la composition de polymère de vinyle sous forme de pâte contenant 50 à 70 % d'agent soufflant dans du dioctylphtalate.

Dans les exemples ci-dessus, on forme de préférence les articles stratifiés composites par extrusions simultanées comme illustré par la figure 7. La boudineuse à chlorure de polyvinyle a un diamètre de 51 à 55 64 mm et comprend quatre zones de chauffage maintenues à des températures croissantes d'environ 130, 149, 160 et 171°C. La boudineuse à polyuréthane a un diamètre d'environ 50 mm et s'étend en travers de deux zones de chauffage maintenues à des températures d'environ 160 à 171°C. Les boudineuses refoulent les compositions vers au moins une, et de préférence plusieurs filières portées aux mêmes températures que les têtes d'extrusion. Alors qu'elles sont encore chaudes à la sortie des boudineuses, les compositions se rejoignent pour fondre ensemble les couches de chlorure de polyvinyle et de polyuréthane. Si l'article préparé est creux, par exemple tubulaire, on l'air pousse par un crochillon dans la filière

pour éviter que le tube ne s'aplatisse. L'article passe alors dans un bain d'eau qui le refroidit brusquement. On chasse ensuite l'eau par soufflage et, si l'article est tubulaire, on le coupe à la longueur voulue. On trouvera d'autres détails sur l'appareil décrit ci-dessus et sur le procédé de formage d'articles dans le brevet déposé aux Etats Unis par la Demanderesse sous le n° 3.591.900, publié le 13 Juillet 1967.

Quand l'article à préparer doit comporter un substrat en mousse de chlorure de polyvinyle, on introduit dans la boudineuse une quantité dosée d'agent soufflant de manière à ce que cet agent se décompose à la sortie de la tête d'extrusion. Ainsi, pour que la composition se mette à mousser au moment de l'extrusion, il est essentiel que l'agent soufflant ait un point de décomposition correspondant au point de fusion du chlorure de polyvinyle, c'est-à-dire de 160 à 166°C.

Bien entendu, les compositions thermoplastiques servant à préparer des articles suivant l'invention pourront contenir des agents d'addition classiques tels que charges, pigments, colorants, stabilisants, plastifiants et analogues.

Il est aussi bien entendu qu'on pourra préparer suivant l'invention des articles très divers, entre autre ganses et bordures pour meubles, revêtements de plafond et de plancher, profilés pour fenêtres, panneaux de carrosserie, emballages perdus pour tuiles, caissons à mortier, flacons non consignés pour boissons douces et analogues.

Bien entendu, on pourra apporter aux modes de mise en oeuvre décrits diverses modifications et variantes, la description ci-dessus n'ayant aucun caractère limitatif.

RÉSUMÉ

1°) Une structure stratifiée comprenant une couche de polymère de vinyle adhérent fortement à une couche de polyuréthane thermoplastique non en mousse, cette adhérence étant assurée par fusion sans qu'on ait à utiliser d'adhésifs.

2°) Une telle structure, remarquable par ailleurs par les points suivants, pris séparément ou en combinaisons :

- a) la dite couche de polyuréthane est une pellicule mince ;
- b) la structure comporte plusieurs couches, dont l'une sur deux est formée par une pellicule mince de polyuréthane ;
- c) la couche de polymère de vinyle est une couche de mousse de ce polymère ;
- d) la couche de polymère de vinyle est tubulaire ;
- e) la pellicule de polyuréthane thermoplastique adhère aux faces intérieure et extérieure de la couche tubulaire suivant d).

3°) Un procédé pour la formation d'une structure stratifiée comportant des couches de polymère de vinyle et de polyuréthane thermoplastique qui adhèrent fortement l'une à l'autre sans addition d'adhésifs, consistant essentiellement à former par extrusion une couche de polymère de vinyle et une pellicule mince de polyuréthane thermoplastique, et à mettre ces deux couches en contact pendant qu'elles sont à leur température de fusion pour faire apparaître ainsi entre elles une réunion par fusion avec forte adhérence.

4°) Un tel procédé, remarquable par ailleurs en ce qu'on forme la pellicule mince de polyuréthane par extrusion simultanée à celle de la couche de polymère de vinyle.

Fig. 1

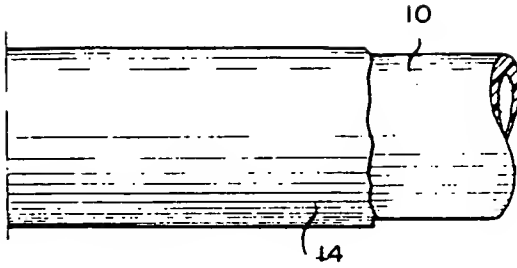


Fig. 2

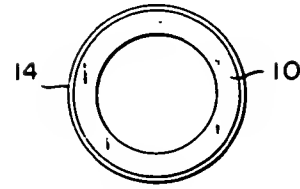


Fig. 3

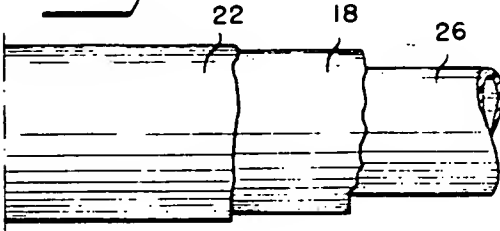


Fig. 4

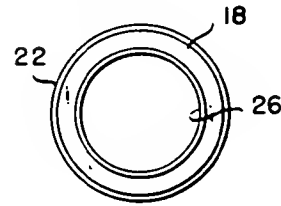


Fig. 5

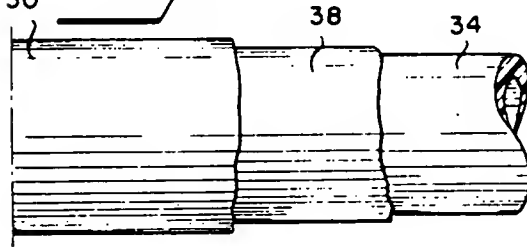


Fig. 6

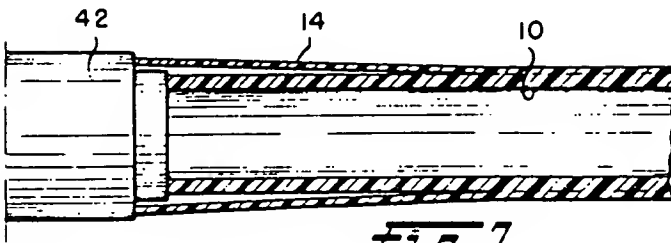
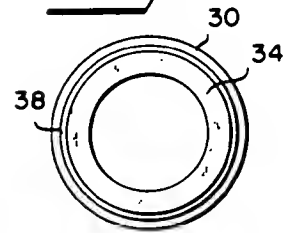


Fig. 7

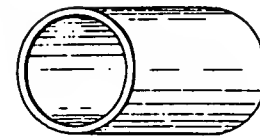


Fig. 8

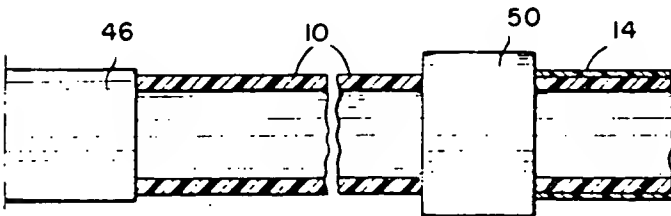


Fig. 9

Fig. 10

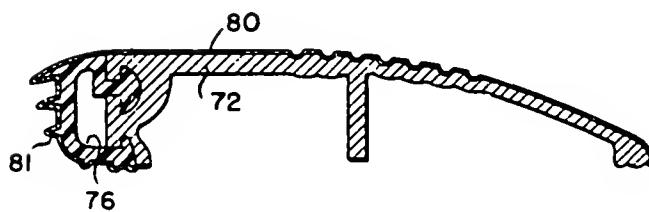
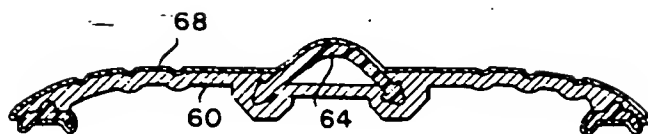


Fig. 11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.